



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Claims 1. Photopolymerizable one < RTI ID=19.1> Mixture, insbesondere < /RTI> for Beschichtungsmassen, characterised in that it from a äthylenisch insatiated ester mixture and the Haf tung promoting quantity carboxylhaltigen polymers exist.

2. Mixture according to claim 1, characterised in that carboxylhaltige polymers a carboxyl content from approximately 1 to approximately 10 Gew. - % has.

3. Mixture according to claim 1 or 2, characterised in that carboxylhaltige polymers the Copolymeres from one < RTI ID=19.2> A, ss-äthylenisch < /RTI> insatiated carboxylic acid with 3 to 6 < RTI ID=19.3> coal < /RTI> material atoms and an alkyl ester of acryl and/or Meth acrylic acid is.

4. Mixture according to claim 3, characterised in that the äthylenisch insatiated carboxylic acid acryl or Methacryl acidic is.

5. Mixture according to claim 3, characterised in that carboxylhaltige polymers the Copolymeres out < RTI ID=19.4> Äthylheqyl < /RTI> < RTI ID=19.5> acrylat-Butylacrylat-Acrglsä11re < /RTI> is.

6. Mixture according to claim 3, characterised in that carboxylhaltige copolymers the Copolymeres of < RTI ID=19.6> Äthylhexyl < /RTI> < RTI ID=19.7> acrylat-Äthylmethacrylat-Acrylsäure < /RTI> is.

7. Mixture according to claim 2, characterised in that carboxylhaltige polymers the Copolymeres of Äthylmethacrylat < RTI ID=19.8> Butylmethacrylat Methacryl säure < /RTI> is.

8. Mixture according to claim 1, characterised in that the äthylenisch insatiated ester connection reactions the product of a univalent or a multi-valued alcohol with 2 to 6 hydroxyl groups with one < RTI ID=20.1> , ss-äthylenisch < /RTI> unge saturated monocarboxylic acid with 3 to 6 carbon atoms is.

9. Mixture according to claim 8, characterised in that those Acid acrylic acid is.

10. Mixture according to claim 8, characterised in that < RTI ID=20.2> Acid methacrylic acid r ist. < /RTI>

11. Mixture according to claim 8, characterised in that that Alcohol 1,6-Hexandiol is.

12. Mixture according to claim 8, characterised in that that Alcohol Hydroxyäthylalkohol is.

13. Mixture according to claim 8, characterised in that that Alcohol < RTI ID=20.3> Trimethylolpropan < /RTI> is.

▲ top 14. Mixture according to claim 1, characterised in that the äthylenisch insatiated esters the reaction product one Polyepoxyds with at least two reactive groups in the Poly < RTI ID=20.4> epoxymoleidil < /RTI> with an A, ss-äthylenisch insatiated mono carbonic acid with 3 to 6 carbon atoms is.

15. Mixture according to claim 14, characterised in that that Polyepoxyd of the Diglycidyläther of < RTI ID=20.5> Bisphenol A < /RTI> is.

16. Mixture according to claim 1, characterised in that carboxylhaltige polymers that äthylenisch < RTI ID=20.6> uQgesättigten < /RTI>

Ester mixture in a concentration from approximately 5 to approximately 35 Gew. - is added to %, related to the weight of the mixture.

17. Use of the mixture according to claim 1 to 16 in form one on at least a surface of a Metallgegenstandes aufgebracht coat, which is hardened by effect of a UV source.

18. Use according to claim 17 for one from the coated, Metallgegenstand formed container.

19. Use according to claim 17 by applying of a thin Film der Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 auf eine Unter lage und anschließende Einwirkung < RTI ID=21.1> von UV-Strahlung < /RTI> to the curing and crosslinking of the coating layer.



Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

< RTI ID=1.1> Fotomeidsierbare< /RTI> Connections with therein a brought in < RTI ID=1.2> carboxylhaltigen< /RTI> Polymers for improved adhesion on < RTI ID=1.3> Metall< /RTI> substrates priority: The USA, 13. March 1975, < RTI ID=1.4> Nr.< /RTI> 558 < RTI ID=1.5> 033< /RTI> The invention relates to < RTI ID=1.6> fotopolymersierbare< /RTI> Verbindungen zur Verwendung als Beschichtungsträger, insbesondere fotopolymersierbare, äthylenisch ungesättigte Estermischungen mit verbesserter Haftung auf < RTI ID=1.7> Metalls substraten.< /RTI>

There is coating layers well-known, those using photopolymerizable carriers, which can be polymerized and dried by exposure with ultraviolet radiation, to be manufactured, as for example in the US patent specifications 2,453,769, 2,453,770, 3,013,895, 3,051,591, 3,326,710, 3,511,710, 3,766,110, 3,772,062, 3,783,006 and 3,804,735.

This < RTI ID=1.8> fotopolymersierbaren< /RTI> Coating layers are generally äthylenisch insatiated ester mixtures. Are < RTI ID=1.9> Photo starter< /RTI> brought into the mixture, then thin liquid films that can < RTI ID=2.1> fotopolymersierbaren< /RTI> < RTI ID=2.2> Mischung< /RTI> using lamps, emit the UV light, in seconds to solid films to be hardened.

The use of < RTI ID=2.3> fotopolymersierbaren< /RTI> Coating layers closes the use of fugitive organic solvents as well as the high costing and expenditure of time < RTI ID=2.4> Hitzetrocknung< /RTI> out, which represented up to then the usual method to the drying process and curing of coating layers.

One < RTI ID=2.5> tberlegungen< /RTI> to the use < RTI ID=2.6> fotopolymersierbarer< /RTI> Coating layers with the making employed by metal containers. Disadvantages of many photopolymerizable mixtures it is that the films formed during UV curing of these materials do not exhibit the adhesive strength necessary for the container production.

In addition those exhibit äthylenisch unsaturated monomers in the mixture with larger quantities pigment bad net and dispersion characteristics, which has as a consequence that the pigmented coating layers have generally bad Fließ and process characteristics, which the applying of the coating layer by usual coating methods, for example roller coating, to make difficult.

One keeps < as coating carriers a usable to according to the present invention; RTI ID=2.7> photopolymerizable, < /RTI> äthylenisch insatiated ester mixture, which < easy on; RTI ID=2.8> Metalls substrat< /RTI> to be applied can and after the job with irradiation with UV light to a solid film polymerized, whereby the ester mixture < RTI ID=2.9> carboxylhaltiges< /RTI> Polymere contains, the adhesion of the polymerized coating layer on the metal substrate improved.

The according to invention < RTI ID=3.1> fotopolymersierbaren< /RTI> Mixtures with therein the brought in < RTI ID=3.2> carboxylhaltigen< /RTI> Supply, as later more near one will describe, on metal surfaces, as for instance steel to polymers with, applied one < RTI ID=3.3> Beschichtungsfilm< /RTI> with an adhesive strength, which is sufficient, to meet the strict standards that metal container production. In addition bringing in improves < RTI ID=3.4> carboxylhaltigen< /RTI> Polymers into pigmenthaltige < RTI ID=3.5> fotopolymersierbare< /RTI> Mixtures not only the adhesive strength of the coating film, but lends also to the pigmenthaltigen mixtures the net and flow characteristics wished by the coating manufacturer.

Under the term used here ?äthylenisch insatiated esters? are < RTI ID=3.6> alkyl < /RTI> and < RTI ID=3.7> Hydroxyalkylester< /RTI> of < RTI ID=3.8> A, ss-äthylenisch< /RTI> insatiated acids to understand, inclusively < RTI ID=3.9> hydroxyalkyl < /RTI> mono ester and < RTI ID=3.10> - < polyesters; /RTI> which one by reaction < RTI ID=3.11> , B-äthy-< /RTI> lenisch insatiated in or zweibasigen acid with a multi-valued alcohol with 2 to 6 hydroxyl groups or a Polyepoxyd with at least two reactive Epoxygruppen in < RTI ID=3.12> Poly < /RTI> < RTI ID=3.13> epoxydmolekül< /RTI> from it receives to and mixtures.

Under the term < RTI ID=3.14> ?A, ss-äthylenisch< /RTI> insatiated acid " also insatiated monocarboxylic acids with 3 to 6 carbon atoms, for example acrylic acid, methacrylic acid, Krotensäure and Sorbinsäure fall, as well as insatiated dicarboxylic acids with 4 to 10 carbon atoms, for example maleic acid, < RTI ID=3.15> etrahydro < /RTI> phthalsäure, fumaric acid, Glutarkonsäure, Itakonsäure and such a thing.

Typical examples to the according to invention < RTI ID=3.16> Verwendungbrauchbarer< /RTI> photopolymerizable, äthylenisch unsaturated polyesters are acrylic acid and methacrylic acid esters of aliphatic einund multi-valued alcohols, as for example the mono, Diund of polyacrylates and the and polymethacrylates of < RTI ID=3.17> Xthylen < /RTI> glycol, Polyalkylenglykolen, like Diäthylenglykol, tri ethylen glycol Tetraäthylenglykol, < RTI ID=4.1> December RAM ethyl glycol, < /RTI> the appropriate < RTI ID=4.2> Ether glycols, < /RTI> Triäthyloläthan, Trimethylolpropan, Hexandiol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol and < RTI ID=4.3> Polypentaerythritolen.< /RTI>

Typical insatiated esters are among other things < RTI ID=4.4> glydroxyäthyl < /RTI> acrylate, < RTI ID=4.5> Hydroxybutylacrylat, < /RTI> < RTI ID=4.6> 2-thylhexylacrylat, < /RTI> Isopropylacrylat, Decylacrylat,

Cyclopentylacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triäthyloläthantriacyrat, <RTI ID=4.7> Driäthylolpropantri-</RTI> methacrylat, <RTI ID=4.8> Trimethyloläthantrimethacrylat, </RTI> Tetramethylenglykoldimethacrylat, <RTI ID=4.9> Äthylenglykoldimethacrylat, </RTI> Triäthylenglykoldimethacrylat, <RTI ID=4.10> Tetraäthylenglykoldiacrylat, </RTI> <RTI ID=4.11> Getraäthylen </RTI> glykoldimethacrylat, Hexandoldiacrylat, <RTI ID=4.12> Pentaerythritoldiacrylat, </RTI> lat, <RTI ID=4.13> Pentaerythritoltriacyrat, </RTI> Pentaerythritoltetraacyrat, Dipentaerythritoldiacrylat, Dipentaerythritoltriacyrat, which <RTI ID=4.14> pentaerythritoltetraacyrat, Dipentaerythritolpentaacyrat, </RTI> <RTI ID=4.15> Dipentaerythritolhexaacyrat, </RTI> Pentaerythritoldimethacrylat, Pentaerythritoltrimethacrylat and <RTI ID=4.16> Dipentaerythritoldimethacrylat. </RTI>

Eine für die erfindungsgemässe Verwendung besonders brauchbare Gruppe äthylenisch ungesättigter Polyester bilden die Reaktionsprodukte eines Polyepoxyds mit mindestens zwei reaktiven Gruppen im <RTI ID=4.17> Polyepoxydmolekül </RTI> mit einem äthylenisch insatierten Säure, als <RTI ID=4.18> A, ss-äthylenisch </RTI> insatierte monocarboxylic acids with 3 to 6 carbon atoms and <RTI ID=4.19> A, ss- </RTI> äthylenisch insatierte zweibasigen acids with 4 to 10 <RTI ID=4.20> So </RTI> <RTI ID=4.21> lenstoffatomen; </RTI> Diese von Polyepoxyd abgeleiteten Polyester sind, beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 <RTI ID=4.22> 637 </RTI> 618, 3,408,422, 3,373,075 und the British patent specification 1,241,851, admits. The polyesters derived from Polyepoxyd can contain a fatty acid, like stearic acid, brought in in the polyester, of the net characteristics of the ester on metal for improvement additionally.

Typical examples of <RTI ID=5.1> Polyepoxydverbindungen, </RTI> for the making by äthylenisch unsaturated polyesters to be used, are <RTI ID=5.2> 1,4-epoxydiertes polybutadiene, epoxydiertes linseed oil; </RTI> Butylendiglycidyläther, </RTI> <RTI ID=5.3> Vinylcyclohexendiepoxyd, </RTI> Resorcinoldiglycidyläther, Bisphenol-A-diglycidyläther und <RTI ID=5.4> Novalackharz-Eolyglycidyläther. </RTI>

For the use according to invention particularly preferential polyesters are <RTI ID=5.5> Epoxgdiacrylate, </RTI> by reaction of bisphenol Adiglycidyläther, D. h. the Diglycidyläther of 2,2-Bis (4 <RTI ID=5.6> hydroxyphenyl) - propane, </RTI> with a äthylenisch insatierte monocarboxylic acid, like acryl or methacrylic acid, in a molar ratio of approximately 1: 2 under formation <RTI ID=5.7> Diacrylat reaction </RTI> produktes, oder im äquimolaren Verhältnis mit einer äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, wie Itakonsäure, hergestellt werden.

Das <RTI ID=5.8> Bisphenol-A-diglycidyläther-diacrylat </RTI> mixed can become with other äthylenisch insatierte bonds, in particular with acrylate ester connections under formation of photopolymerizable mixtures with the physical properties suitable for coating compositions.

The carboxyl content carboxylhaltigen polymers lies if possible in a range from approximately 1 to approximately 10 Gew. - <RTI ID=5.9> Gew. - </RTI> related to the weight polymers.

The term <RTI ID=5.10> "carboxylhaltiges </RTI> Polymere" contains both from acrylic monomers and from Olefinmonomeren derived polymers.

Carboxylhaltige polymers derived from acrylic monomers are copolymers, which <RTI ID=5.11> A, ss-äthylenisch </RTI> insatierte carboxylic acid according to the above definition, the reactive free Supplies carboxylic acid groups, is derived, whereby the remainder copolymers of or several consists alkyl ester (n) of a äthylenisch insatierte acid, where represents to a äthylenisch insatierte acid, where the alkyl group possesses 1 to 20 carbon atoms. Particularly to be preferred the alkyl esters of acryl and methacrylic acid, like methyl acrylate, Propylacrylat, butyl acrylate, Hexylacrylat, <RTI ID=6.1> Xthylhexylaerylat, </RTI> Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, <RTI ID=6.2> Hexylmethacrylat, </RTI> <RTI ID=6.3> Äthylheyy </RTI> methacrylat, Laurylmethacrylat, Decylacrylat, Dodecylmethacrylat and Octadecylacrylat. Low alkyl acrylates, D. h. such with less than 10 carbon atoms, are preferred than acrylic esters.

The concentration of alkyl acrylate in carboxylhaltigen polymers lies generally within the range of approximately 90 to approximately 99 Gew. - % and preferably about 95 to approximately 98 Gew. - % and the concentration acidic monomers generally within the range of approximately 1 to approximately 10; <RTI ID=6.4> Gew. - </RTI> preferably about 2 to approximately 5 Gew. - %.

As carboxylhaltige polymers for the use according to the present invention carboxylhaltige acrylic resins is preferred, which are copolymers of alkyl acrylates and acryl or methacrylic acid, as <RTI ID=6.5> Poly (äthylhexylacrylat methylmethacrylat </RTI> acrylsäure), Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat-acrylsäure), <RTI ID=6.6> Poly-(äthylmethacrylat-butylmethacrylat-methacrylsäure), </RTI> Poly (butylmethacrylat-methacrylsäure), Poly-(äthylacrylat-butylmethacrylat <RTI ID=6.7> acrylat-acrylsäure) </RTI> und Poly-(methylacrylat-methylmethacrylat methacrylsäure).

Under the term used here <RTI ID=6.8> "carboxylhaltiges </RTI> Polymere" fall also <RTI ID=6.9> Gopolymere </RTI> von <RTI ID=6.10> a-Olefinen </RTI> mit einer a,ss-äthylenisch ungesättigten Carbonsäure. In these copolymers the used <RTI ID=7.1> A-Olefine </RTI> are <RTI ID=7.2> <-Olefine </RTI> with the general formula <RTI ID=7.3> SCH=CH₂, </RTI> where R hydrogen or an alkyl group with 1 to 8 carbon atoms means. Typische Beispiele geeigneter Olefine sind Äthylen, Propylen, Buten-(1), Hepten-(1) und <RTI ID=7.4> 3-Methylbuten-(1); </RTI> Die Konzentration des <RTI ID=7.5> a-Olefins </RTI> in copolymers is appropriate within the range of approximately 90 to approximately 99 Gew. - %, the concentration acidic monomers within the range of approximately 1 to approximately 10 Gew. - %.

The carboxylhaltige Olefincopolymere needs to be not necessarily a polymere formed from two components. Daher kann, obwohl der Olefingehalt des Copolymeren etwa 90 bis etwa 99 <RTI ID=7.6> Gew. - % </RTI> betragen sollte, auch mehr als ein Olefin eingesetzt werden, das der Copolymerbasis den <RTI ID=7.7> Kohlenwasserstoffcharakter </RTI> lends. Additionally any third copolymerisierbares can <RTI ID=7.8> Monomeres </RTI> in Kombination mit Olefin und äthylenisch ungesättigtem <RTI ID=7.9> Säure-Comonomeren </RTI> eingesetzt werden.

Examples of copolymers, which are suitable for the use in the present invention, are copolymers of <RTI ID=7.10> Xthylen </RTI> Acrylic acid, ethylen methacrylic acid, <RTI ID=7.11> Ethylen Itakonsäure, </RTI> <RTI

ID=7.12>thylen- </RTI> Maleinsäure, Äthylen-Acrylsäure-Methylmethacrylat, <RTI ID=7.13>Äthylen- </RTI> < RTI ID=7.14> Methacrylsäure Äthylacrylat, < /RTI> Ethylen propylene acrylic acid, < RTI ID=7.15> Xthylen styreneacrylic acid, Xthylen vinyl chlorideacrylic acid, < /RTI> and grafting copolymers of PL acrylic acid, < RTI ID=7.16> PL < /RTI> < RTI ID=7.17> hethacrylsäure, < /RTI> <RTI ID=7.18> Polypropylen-Acrylsäure</RTI> und <RTI ID=7.19> Polypropylen-Meth- </RTI> acrylic acid.

Carboxylhaltige polymers knows into the photopolymerizable ester mixtures in concentrations within the range of approximately 5 to approximately 35 Gew. - %, preferably from approximately 20 to approximately 30 Gew. - %, related to the weight of the photopolymerizable ester, to be brought in. Higher concentrations can be used, however concentrations in the preferential range resulted in a significant improvement of the adhesive strength of < RTI ID=8.1> fotopolymeri< /RTI> sierbaren ester mixtures, which < on metal substrates applied and through; RTI ID=8.2> W-Bestrahlung< /RTI> hardened were.

Additionally to into the photopolymerizable ester mixtures brought in < RTI ID=8.3> carboxylhaltigen< /RTI> Also different bonds can be brought to polymers into the coating composition for the improvement of the physical properties of the coating composition.

Beispielsweise können in die <RTI ID=8.4>fotopolymerisierbaren</RTI> Estermischungen Aminoplastharze in einer Menge von 2 bis 10 <RTI ID=8.5>Gew. - /O</RTI> eingebracht werden, die dann mit den in den <RTI ID=8.6>Beschichtungsmischun</RTI> gen etwa vorliegenden überschüssigen Hydroxylgruppen vernetzen und so die Wasserempfindlichkeit des <RTI ID=8.7>UV-gehärteten</RTI> Beschichtungsfilmes verringern.

Aminoplast resins, which can be brought into the photopolymerizable ester mixtures according to invention, are preferably alkylated Triazinaldehydkondensate, which are manufactured, by < a Aminotriazin, like melamine, with an aldehyde, like formaldehyde; RTI ID=8.8> Acetaldehyde, Benzaldehyd< /RTI> and such a thing in presence of a low univalent alcohol, like methanol, ethanol, Propanol or Butanol, condensed. Such alkylated < RTI ID=8.9> Triazinaldehydkondensate< /RTI> are available in the trade. Of American the Cyanamid available < RTI ID=8.10> Cymel< /RTI> 300 is for example Hexamethoxymethylmelamin, by the reaction manufactured Triazinaldehydkondensat alkylated by melamine with formaldehyde in presence of methanol.

The aminoplast resins can into the photopolymerizable ester mixtures in concentrations from approximately 1 to approximately 10 < RTI ID=8.11> Thread. - < %; /RTI> preferably from approximately 2 to approximately 5 < RTI ID=8.12> Gew. - < %; /RTI> related to that Weight of the ester mixture, to be brought in.

Auch Fotoinitiatoren können zur Beschleunigung der Härtung der Mischungen bei Belichtung mit ultraviolettem Licht in die Estermischungen eingebracht werden. Typische Beispiele geeigneter Fotoinitiatoren sind Chlorthioxanthon, Benzophenon, <RTI ID=9.1>Michler' s</RTI> Keton <RTI ID=9.2>(4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenon)</RTI> and mixtures of it. Die Foto initiatoren werden in die fotopolymerisierbaren Mischungen in Konzentrationen von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gewicht der fotopolymerisierbaren Mischung, eingebracht.

Es können auch organische Aminoverbindungen in Kombination mit den Fotoinitiatoren in die Estermischungen eingebracht werden.

Die organischen Aminoverbindungen dienen als Aktivatoren der Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisationsreaktion, durch die die äthylenisch ungesättigten <RTI ID=9.3>Mischungen</RTI> with exposure with UV light, and strengthen/Fotoinitiation of these connections harden by the photo-initiator-organic amines, which can be used in connection with photo initiators, are organic revision modification November heiress fertilizing with at least to the amine ticking off a bonded, < RTI ID=9.4> A-stänaigen-CH-group, < /RTI> In addition primary, secondary and tertiary, aliphatic, heterocyclic and aromatic amines, like methylamine, belong dimethylamine, < RTI ID=9.5> Trimethyl < /RTI> amin, Ethylamin, Dimethyläthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sowie vorzugsweise Hydroxyalkylamine, wie Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Propanolamin, Butanolamin, Octanolamin, 2-Aminocyclohexanol, N-Methyläthanolamin und N-Methyläthanolamin.

The organic amine connections become into the photo-initiated mixtures of the present invention in a concentration from approximately 0.1 to approximately 10 Gew. - % brought in, preferably about 0.1 to approximately 5 Gew. - %.

The mixtures of the present invention are particularly useful as photopolymerizable coating layers. Generally are < RTI ID=10.1> Beschichtungsmischungen, < /RTI> using the photopolymerizable mixtures of the present invention to be manufactured, in the same way as usual coating layers manufactured. Coating layers contain generally about 40 to approximately 90 Gew. - % of the photopolymerizable mixtures and about 10 to 60 Gew. - % of a dye or a pigment, as < RTI ID=10.2> Titandioxid, < /RTI> or a dye such as Phthalocyaninblau, or carbon black.

The coating compositions according to invention can be applied after each conventional method used in the coating industry satisfyingly. To the coating layer of < RTI ID=10.3> Metallrollen-jedoch, < /RTI> as they are used with the preparation by metal containers, the roller coating is a preferential method, since the desired coating weight easy can be applied and practically in only one coating layer. For general coating purposes are however squirting, dipping and flow coatings likewise suitable order procedures.

Die Behälter, auf welche Mischungen der vorliegenden Erfindung aufgebracht werden, sind üblicherweise aus einem Metall, wie <RTI ID=10.4>luminium,</RTI> Tinplate (steel cold-rolled, on which one < RTI ID=10.5> wanne< /RTI> < RTI ID=10.6> Zinnschicht< /RTI> aufgebracht wurde) und zinnfreiem Stahl, gefertigt.

Die Filmdicke der Beschichtung kann in einem breiten Bereich variieren, vorzugsweise verwendet man jedoch eine Dicke von etwa 0,1 bis etwa 0,5 mm.

The curing of the coating layers using the photopolymerizable mixtures according to invention through only seconds become long exposure with UV light, which < from a synthetic source of light with a wavelength in the range between 4000; RTI ID=11.1> 2< /RTI> and < RTI ID=11.2> 0</RTI> 1800 A emitted are caused.

With the coating layer of metal roles with the preparation of beverage containers, where extraordinarily rapid drying

process of the coating layer (D. h. within 0,1 to 1.0 seconds) is necessary, are < RTI ID=11.3> Quecksilberdampfladungslampen, < /RTI> particular of the type of medium pressure, when source of UV-RADIATION uses.

Die Leistung handelsüblicher <RTI ID=11.4> Mitteldruck-Quecksilberdampflampen < /RTI> schwankt zwischen 100 und 200 W pro linearem Zoll Lampenoberfläche.

The following examples describe the invention.

Example 1 on a three-roller mixer were < using 84,8 g; RTI ID=11.5> Rutile Titandioxyd < /RTI> and the following coating mixture components a white coating layer manufactured: < RTI ID=11.6> (g) < /RTI> Hexandioldiacrylat 31.1 Trimethylolpropantriacyrlat 21.5 < RTI ID=11.7> Epoxydiacrylat < /RTI> + 8.5 Hydroxyäthylacrylat 7.6 Poly (äthylhexylacrylat butylacrylatacrylsäure) ++ 21.2 Hexamethoxymethylmelamin 3.7 Chlorthioxanthon 1.4 Methyläthanolamin 3.6 + made of a reaction mixture, containing a mol bisphenol A more diglycidyläther, 1.6 mol of acrylic acid and 0.4 mol < RTI ID=11.8> Isostearinsäure. < /RTI>

++ made of a reaction mixture, containing 48.33 < RTI ID=12.1> Gew. - /o< /RTI> < RTI ID=12.2> Äthylhexylacrylat, < /RTI> 48.33 Gew. - < % butyl acrylate and; RTI ID=12.3> 3,33< /RTI> Gew. - % acrylic acid the coating layer had < a viscosity of 152 cP with 22; RTI ID=12.4> C.< /RTI>

Die so hergestellte weisse Beschichtung wurde auf <RTI ID=12.5>Nr.< /RTI> 25 tinplate and tin-free steel sheet of the type, as < with; RTI ID=12.6> Herstel < /RTI> lung of metal cans used, by roller coating one applies.

Nach dem Aufbringen der Beschichtung wurden die beschichteten Bleche auf ein kontinuierlich laufendes Förderband gelegt, das unter einer <RTI ID=12.7> Mitteldruckquecksilberdampflampe < /RTI> ran by. The radiation emitted by the lamp was approximately 80 W per cm (200 < RTI ID=12.8> W/inch) < /RTI> Lamp surface. The conveyor belt was so adjusted that the coated sheets under the surface of the UV lamp in a distance of approximately 2.54 cm (1.0 inch) ran by to the lamp surface. The rate became so adjusted that the coated sheets to the curing of the coating film < RTI ID=12.9> W-Strahlung < /RTI> etwa 0,3 bis 0,7 Sekunden ausgesetzt waren.

To comparison purposes the coating operation from example 1 was repeated, with the exception that the coating composition did not contain Poly (äthylhexylacrylat butylacrylat acrylic acid). The comparison mixture had the following composition: <RTI ID=12.10> Vergleichs-Beschichtungsmischung < /RTI> (C1) (g) Hexandioldiacrylat 20.0 Trimethylolpropantriacyrlat 17.0 < RTI ID=12.11> Epoxydiacrylat < /RTI> + 21.0 Hydroxyäthylacrylat 10.0 Hexamethoxymethylmelamin 2.7 Chlorthioxanthon 1.5 Methyläthanolamin 2,7 + same < RTI ID=13.1> Epoxydiacrylat < /RTI> as in example 1.

With the UVhardened coating layer the following attempts were employed: < RTI ID=13.2> Haftfähigkeit < /RTI> The adhesive strength of the hardened coating layer was determined, by < the coated sheet metal surface with a sharp metal pin in form of a large X anritzte and then a piece; RTI ID=13.3> Cellophane Klebstreifen < /RTI> against this X-förmigen cut compressed and took off, in order to determine in such a way whether the coating film could be taken off from the layer of metal carrier. < RTI ID=13.4> Haftfähigkeit < /RTI> as bad one classified, if practically the entire cut film could be removed, when acceptable, if a small part of the film, when good, if a very small part of the film, and when excellently, if no film could be removed. In order to be applicable for commercial tack, the coating layer must exhibit one at least as well classified adhesive strength.

Pasteurisation the resistance of the hardened coating film against Pasteuriser conditions was determined, by < the dried sheet 30 minutes in on 66; RTI ID=13.5> OC < /RTI> heated, agitated water bath brought and then the adhesive strength as above determined.

< RTI ID=13.6> Biebeständigkeit < /RTI> The ability of the coating film applied on steel sheet, operations during the dose production without essential loss of < RTI ID=13.7> Raftfähigkeit < /RTI> or without larger < RTI ID=13.8> Filmachäden < /RTI> to bear, one determined, by folding the coated sheet twice successively in the center, so that the sheet had only about a quarter of its original value, and then the coating layer on tears or exfoliation to that Bendings points one examined. The bending stability was excellently classified with removing degree at observed tears or exfoliation of the coating layer as badly, acceptably, good and.

The results of the attempts for adhesive strength, Pasteurisation and bending stability are specified in the following table I. Die Vergleichsbeschichtung dieser Tabelle ist als <RTI ID=14.1> "C" < /RTI> specified.

Table I

Detention able Pasteuri < RTI ID=14.2> Biegebestän < /RTI> keit sation < RTI ID=14.3> digteit < /RTI> Mixture from ex.s. 1 well expenditure design expenditure design net net c1 coating layer badly badly well example 2 the procedure in example 1 was repeated, with the exception that < RTI ID=14.4> fotopolymerisierbare < /RTI> Material the following < RTI ID=14.5> together < /RTI> setting exhibited:: (g) Hexandioldiacrylat 18.4 Trimethylolpropantriacyrlat 15.7 Epoxydiacrylat + 20.0 < RTI ID=14.6> Hydroxyäthylacrylat < /RTI> 10,0 < RTI ID=14.7> Poly (äthylhexylacrylat methylmeth < /RTI> acrylate acrylic acid) ++ 25.0 Hexamethoxymethylmelamin 2.5 Chlorthioxanthon 1.4 < RTI ID=14.8> Methyläthanolamin < /RTI> 2,5 < RTI ID=15.1> + < /RTI> same Epoxydiacrylat as in example 1 ++ made of a reaction mixture out < RTI ID=15.2> 48,33 < /RTI> < RTI ID=15.3> Gew. - % < /RTI> < RTI ID=15.4> Äthylhexylacrylat, < /RTI> < RTI ID=15.5> 48,53 < /RTI> < RTI ID=15.6> Gew % < /RTI> Methylmethacrylat and < RTI ID=15.7> 3,37 < /RTI> < RTI ID=15.8> Gew. - % < /RTI> Acrylic acid.

Diese fotopolymerisierbare Mischung <RTI ID=15.9> wurde < /RTI> to the making of a white coating layer using a roller mill with 93,0 g rutile titanium dioxide mixed. The white coating layer had < a viscosity of 1900 cP with 25; RTI ID=15.10> OC. < /RTI>

To comparison purposes the coating operation was repeated by example 2, with the exception that in the coating composition Poly (äthylhexylacrylat methylmethacrylat acrylic acid) was not contained. The comparison coating had the following composition: <RTI ID=15.11> Vergleichsmischungs-Zusammensetzung < /RTI> < RTI ID=15.12> (C2) < /RTI> (g) < RTI ID=15.13> Rexandioldiacrylat < /RTI> 18.0 Trimethylolpropantriacyrlat 16.0 < RTI ID=15.14> Epoxydiacrylat < /RTI> + 20.0 Hydroxyäthylacrylat 10.0 Hexamethoxymethylmelamin 2.5 Chlorthioxanthon 1.4

Methyldiäthanolamin 2.5 + same < RTI ID=15.15> Epoxydiacrylat < /RTI> as in example 1.

The results of the attempts for < RTI ID=15.16> Adhesive strength, Pasteurisation < /RTI> and bending stability are in the following table II on < RTI ID=15.17> geführt. < /RTI> The comparison mixture is called C2 there.

Table II

Detention Pasteuri Biegebestän ability sation digkeit mixture out < RTI ID=16.1> Bsp. < /RTI> 2 expenditure design expenditure design expenditure design net net net < RTI ID=16.2> C2-Beschichtung < /RTI> example 3 the procedure of example 1 was repeated badly badly acceptably, however the polymerizable coating layer the following had < RTI ID=16.3> Zusammensetzung: < /RTI> (g) Hexandioldiacrylat 14.0 Trimethylolpropantriacylat 25.0 Epoxydiacrylat + 20.0 < RTI ID=16.4> Hydroxyäthylacrylat < /RTI> 10.0 < RTI ID=16.5> Poly (äthylmethacrylat butylmeth < /RTI> acrylat-methacrylsäure) ++ 26.0 Chlorthioxanthon 1.77 Triäthanolamin 3.23 + gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1 ++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch von 48.33 Gew.-% < RTI ID=16.6> Äthylmethacrylat, < /RTI> 48.33 < RTI ID=16.7> Gew. - % < /RTI> Butylmethacrylat and 3.33 < RTI ID=16.8> Gew. - O/o < /RTI> Methacrylic acid.

The photopolymerizable connection was < using a roller mill to the preparation of a white coating layer; RTI ID=16.9> with 100 < /RTI> g Rutil-Titandioxyd gemischt. The white coating layer had < a viscosity of 4000 cP with 25; RTI ID=16.10> 00. < /RTI>

To comparison purposes the coating operation was repeated by example 1, however with the exception that in that < RTI ID=17.1> Beschichtungsmischung Poly (äthylmethacrylat butylmethacrylat < /RTI> methacrylsäure) was not present. The comparison coating had the following composition: < RTI ID=17.2> Vergleichsmischungs-Zusammensetzung < /RTI> < RTI ID=17.3> (C3) < /RTI> (g) Hexandioldiacrylat 14.0 Trimethylolpropantriacylat 25.0 Epoxydiacrylat + 20.0 < RTI ID=17.4> Hydroxyäthylacrylat < /RTI> 10.0 Chlorthioxanthon 1.77 tri ethanol amine 3.23 + same Epoxydiacrylat as in example 1 the results of the attempts for adhesive strength, Pasteurisation and bending stability are aforementioned in the following table III. In this table the comparison mixture is < as; RTI ID=17.5> 't' Ct' bezeichnet. < /RTI>

Table III

Detention able Pasteuri bends keit sation stability mixture out < RTI ID=17.6> Bsp. < /RTI> 3 expenditure design expenditure design expenditure design net net C3-Beschichtung net from the tables I to III is immediately more recognizable badly badly acceptably that mixtures, consisting of a mixture of < RTI ID=17.7> photopolymerizable, < /RTI> to äthylenisch the mixtures, which do not contain carboxylhaltige polymers, are superior insatiated esters with carboxylhaltigen polymers, in its adhesive strength, Pasteurisationverhalten and bending stability.

Bringing of pigments into the photopolymerizable mixtures of the present invention is accompanied of excellent pigment wetting, as < from the high; RTI ID=18.1> Pigmentgehalt < /RTI> ten, the small viscosity, which < RTI ID=18.2> not uixotropen < /RTI> Properties and the excellent flowing and process behavior it comes out that with these coating compositions one observes.

In contrast to it show < RTI ID=18.3> fotopolymerisierbaren < /RTI> Mischungen, wenn kein carboxylhaltiges Polymeres eingebracht ist, schlechte Benetzung der Pigmente, was durch niedrige Pigmentgehalte, Thixotropie, schlechte Fließ- und < RTI ID=18.4> Verlaufeigenschaften < /RTI> one proves.

The invention supplies therefore as preferential embodiments also metalworker certifications, which are characterised by the fact that at least a surface is coated with a hardened coating composition from a coating mass and of the stressed type described here, whereby the coating layer is hardened by exposure with a source of UV irradiation in particular a container made of in such a way coated metal as well as a method to the coating of layer of metal carriers by depositing thin film shown and stressed of the here coating composition on the surface of the substrate and effect from UV < to the curing and crosslinking; RTI ID=18.5> überzuges. < /RTI>

- Claims



⑪

Offenlegungsschrift 26 10 437

⑫

Aktenzeichen: P 26 10 437.0

⑬

Anmeldetag: 12. 3. 76

⑭

Offenlegungstag: 16. 9. 76

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

13. 3. 75 USA 558083

⑤④

Bezeichnung:

Fotopolymerisierbare Verbindungen mit einem darin eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren zur verbesserten Haftung auf Metallsubstraten

⑦①

Anmelder:

Continental Can Co., Inc., Chicago, Ill. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Groening, H.W., Dipl.-Ing.;
Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦②

Erfinder:

Khamis, Joseph Thalia, Naperville, Ill. (V.St.A.)

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ
(PATENTANWALT VON 1927 - 1975)
HANS W. GROENING, DIPL.-ING.
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

D/dt/th - C 2950

12. MRZ. 1976

CONTINENTAL CAN COMPANY, INC.
Chicago, U.S.A.

Fotopolymerisierbare Verbindungen mit einem darin eingebrachten
carboxylhaltigen Polymeren zur verbesserten Haftung auf Metall-
substraten

Priorität: USA, 13. März 1975, Nr. 558 083

Die Erfindung betrifft fotopolymerisierbare Verbindungen zur
Verwendung als Beschichtungsträger, insbesondere fotopolymeri-
sierbare, äthylenisch ungesättigte Estermischungen mit verbes-
serter Haftung auf Metallsubstraten.

Es sind Beschichtungen bekannt, die unter Verwendung von foto-
polymerisierbaren Trägern, die durch Belichtung mit ultra-
violetter Strahlung polymerisiert und getrocknet werden können,
hergestellt werden, wie beispielsweise in den US-Patentschrif-
ten 2 453 769, 2 453 770, 3 013 895, 3 051 591, 3 326 710,
3 511 710, 3 766 110, 3 772 062, 3 783 006 und 3 804 735.

Diese fotopolymerisierbaren Beschichtungen sind im allgemeinen
äthylenisch ungesättigte Estermischungen. Werden Fotostarter
in die Mischung eingebracht, dann können dünne flüssige Filme der

fotopolymerisierbaren Mischung unter Verwendung von Lampen, die UV-Licht emittieren, in Sekunden zu festen Filmen gehärtet werden.

Die Verwendung von fotopolymerisierbaren Beschichtungen schließt die Verwendung flüchtiger organischer Lösungsmittel sowie den hohen Kosten- und Zeitaufwand der Hitzetrocknung aus, die bis dahin die übliche Methode zur Trocknung und Härtung von Beschichtungen darstellte.

Man hat Überlegungen zur Verwendung fotopolymerisierbarer Beschichtungen bei der Herstellung von Metallbehältern angestellt. Ein Nachteil vieler fotopolymerisierbarer Mischungen ist, daß die bei UV-Härtung dieser Materialien gebildeten Filme nicht die für die Behälterherstellung erforderliche Haftfähigkeit aufweisen.

Außerdem weisen die äthylenisch ungesättigten Monomeren im Gemisch mit größeren Mengen Pigment schlechte Netz- und Dispersioneigenschaften auf, was zur Folge hat, daß die pigmentierten Beschichtungen im allgemeinen schlechte Fließ- und Verlaufeigenschaften haben, die das Aufbringen der Beschichtung durch übliche Beschichtungsverfahren, beispielsweise Walzenbeschichtung, schwierig machen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung erhält man eine als Beschichtungsträger verwendbare fotopolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Estermischung, die leicht auf ein Metallsubstrat aufgebracht werden kann und die nach dem Auftrag bei Bestrahlung mit UV-Licht zu einem festen Film polymerisiert, wobei die Estermischung ein carboxylhaltiges Polymeres enthält, das die Haftung der polymerisierten Beschichtung auf dem Metallsubstrat verbessert.

- 2 -

Die erfindungsgemäßen fotopolymerisierbaren Mischungen mit dem darin eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren liefern, wie später näher erläutert werden wird, auf Metalloberflächen, wie etwa Stahl, aufgebracht einen Beschichtungsfilm mit einer Haftfähigkeit, die ausreicht, den strengen Normen der Metallbehälterherstellung zu genügen. Außerdem verbessert das Einbringen des carboxylhaltigen Polymeren in pigmenthaltige fotopolymerisierbare Mischungen nicht nur die Haftfähigkeit des Beschichtungsfilmes, sondern verleiht auch den pigmenthaltigen Mischungen die vom Beschichtungshersteller gewünschten Netz- und Fließeigenschaften.

Unter dem hier verwendeten Begriff "äthylenisch ungesättigte Ester" sind Alkyl- und Hydroxyalkylester von α, β -äthylenisch ungesättigten Säuren zu verstehen, einschließlich Hydroxyalkylmonoester und -polyester, die man durch Reaktion der α, β -äthylenisch ungesättigten ein- oder zweibasigen Säure mit einem mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen oder einem Polyepoxyd mit mindestens zwei reaktiven Epoxygruppen im Polyepoxydmolekül und Gemischen davon erhält.

Unter dem Begriff " α, β -äthylenisch ungesättigte Säure" fallen auch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Krotonsäure und Sorbinsäure, sowie ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Fumarsäure, Glutarkonsäure, Itakonsäure und dergleichen.

Typische Beispiele zur erfindungsgemäßen Verwendung brauchbarer fotopolymerisierbarer, äthylenisch ungesättigter Polyester sind Acrylsäure- und Methacrylsäureester von aliphatischen ein- und mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise die Mono-, Di- und Polyacrylate und die Di- und Polymethacrylate von Äthylenglykol, Polyalkylenglykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol.

Tetraäthylenglykol, Tetramethylenglykol, den entsprechenden Ätherglykolen, Triäthyloläthan, Trimethylolpropan, Hexandiol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol und Polypentaerythritolen.

Typische ungesättigte Ester sind unter anderem Hydroxyäthylacrylat, Hydroxybutylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Isopropylacrylat, Decylacrylat, Cyclopentylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Triäthyloläthantriacrylat, Triäthylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Äthylenglykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoldiacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritoldiacrylat, Dipentaerythritoltriacrylat, Dipentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, Pentaerythritoldimethacrylat, Pentaerythritoltrimethacrylat und Dipentaerythritoldimethacrylat.

Eine für die erfindungsgemäße Verwendung besonders brauchbare Gruppe äthylenisch ungesättigter Polyester bilden die Reaktionsprodukte eines Polyepoxyds mit mindestens zwei reaktiven Gruppen im Polyepoxydmolekül mit einer äthylenisch ungesättigten Säure, wie den bereits erwähnten α, β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und den α, β -äthylenisch ungesättigten zweibasigen Säuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Diese von Polyepoxyd abgeleiteten Polyester sind, beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 637 618, 3 408 422, 3 373 075 und der britischen Patentschrift 1 241 851, bekannt. Die von Polyepoxyd abgeleiteten Polyester können zur Verbesserung der Netzeigenschaften des Esters auf Metall zusätzlich eine in dem Polyester eingebrachte Fettsäure, wie Stearinsäure, enthalten.

20117437

Typische Beispiele von Polyepoxydverbindungen, die für die Herstellung von äthylenisch ungesättigten Polyestern verwendet werden, sind epoxydiertes Polybutadien, epoxydiertes Leinöl, 1,4-Butylendiglycidyläther, Vinylcyclohexendiepoxyd, Resorcinoldiglycidyläther, Bisphenol-A-diglycidyläther und Novalackharz-Polyglycidyläther.

Für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugte Polyester sind Epoxydiacrylate, die durch Reaktion von Bisphenol-A-diglycidyläther, d. h. dem Diglycidyläther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, mit einer äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure, wie Acryl- oder Methacrylsäure, in einem Molverhältnis von etwa 1 : 2 unter Bildung des Diacrylat-Reaktionsproduktes, oder im äquimolaren Verhältnis mit einer äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, wie Itakonsäure, hergestellt werden.

Das Bisphenol-A-diglycidyläther-diacrylat kann mit anderen äthylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere mit Acrylatesterverbindungen unter Bildung von fotopolymerisierbaren Gemischen mit den für Beschichtungsmischungen geeigneten physikalischen Eigenschaften gemischt werden.

Der Carboxylgehalt des carboxylhaltigen Polymeren liegt möglichst in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren.

Der Begriff "carboxylhaltiges Polymeres" beinhaltet sowohl von Acrylmonomeren als auch von Olefinmonomeren abgeleitete Polymere.

Von Acrylmonomeren abgeleitete carboxylhaltige Polymere sind Copolymere, die aus einer α,β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure entsprechend der obigen Definition, die reaktive freie

ORIGINAL INSPECTED

609838/0896

Carbonsäuregruppen liefert, abgeleitet sind, wobei der Rest des Copolymeren aus einem oder mehreren Alkylester(n) einer äthylenisch ungesättigten Säure besteht, worin die einer äthylenisch ungesättigten Säure darstellt, worin die Alkylgruppe 1 bis 20 Kohlenstoffatome besitzt. Besonders bevorzugt werden die Alkylester von Acryl- und Methacrylsäure, wie Methylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Äthylhexylacrylat, Laurylacrylat, Methylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Äthylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Decylacrylat, Dodecylmethacrylat und Octadecylacrylat. Niedere Alkylacrylate, d. h. solche mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, werden als Acrylester bevorzugt.

Die Konzentration von Alkylacrylat im carboxylhaltigen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 90 bis etwa 99 Gew.-% und vorzugsweise etwa 95 bis etwa 98 Gew.-% und die Konzentration des sauren Monomeren im allgemeinen im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%.

Als carboxylhaltige Polymere werden für die Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung carboxylhaltige Acrylharze bevorzugt, die Copolymere von Alkylacrylaten und Acryl- oder Methacrylsäure sind, wie Poly-(äthylhexylacrylat-methylmethacrylat-acrylsäure), Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat-acrylsäure), Poly-(äthylmethacrylat-butylmethacrylat-methacrylsäure), Poly-(butylmethacrylat-methacrylsäure), Poly-(äthylacrylat-butylmethacrylat-acrylsäure) und Poly-(methylacrylat-methylmethacrylat-methacrylsäure).

Unter dem hier verwendeten Begriff "carboxylhaltiges Polymeres" fallen auch Copolymere von α -Olefinen mit einer α, β -äthylenisch

ORIGINAL INSPECTED

609838/0896

ungesättigten Carbonsäure. Die in diesen Copolymeren eingesetzten α -Olefine sind α -Olefine mit der allgemeinen Formel $RCH=CH_2$, worin R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet. Typische Beispiele geeigneter Olefine sind Äthylen, Propylen, Buten-(1), Hepten-(1) und 3-Methylbuten-(1). Die Konzentration des α -Olefins im Copolymeren liegt im Bereich von etwa 90 bis etwa 99 Gew.-%, die Konzentration des sauren Monomeren im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%.

Das carboxylhaltige Olefincopolymere braucht nicht notwendigerweise ein aus zwei Komponenten gebildetes Polymeres sein. Daher kann, obwohl der Olefingehalt des Copolymeren etwa 90 bis etwa 99 Gew.-% betragen sollte, auch mehr als ein Olefin eingesetzt werden, das der Copolymerbasis den Kohlenwasserstoffcharakter verleiht. Zusätzlich kann ein beliebiges drittes copolymerisierbares Monomeres in Kombination mit Olefin und äthylenisch ungesättigtem Säure-Comonomeren eingesetzt werden. Beispiele von Copolymeren, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Copolymere von Äthylen-Acrylsäure, Äthylen-Methacrylsäure, Äthylen-Itakonsäure, Äthylen-Maleinsäure, Äthylen-Acrylsäure-Methylmethacrylat, Äthylen-Methacrylsäure-Äthylacrylat, Äthylen-Propylen-Acrylsäure, Äthylen-Styrol-Acrylsäure, Äthylen-Vinylchlorid-Acrylsäure, und Pfropfcopolymere von Polyäthylen-Acrylsäure, Polyäthylen-Methacrylsäure, Polypropylen-Acrylsäure und Polypropylen-Methacrylsäure.

Das carboxylhaltige Polymere kann in die fotopolymerisierbaren Estermischungen in Konzentrationen im Bereich von etwa 5 bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fotopolymerisierbaren Esters, eingebracht werden. Höhere Konzentrationen können eingesetzt werden, jedoch ergaben Konzentrationen im bevorzugten Bereich eine

609238/0896

ORIGINAL INSPECTED

signifikante Verbesserung der Haftfähigkeit von fotopolymerisierbaren Estermischungen, die auf Metallsubstrate aufgebracht und durch UV-Bestrahlung gehärtet worden waren.

Zusätzlich zum in die fotopolymerisierbaren Estermischungen eingebrachten carboxylhaltigen Polymeren können in die Beschichtungsmischung zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Beschichtungsmischung auch andere Verbindungen eingebracht werden.

Beispielsweise können in die fotopolymerisierbaren Estermischungen Aminoplastharze in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% eingebracht werden, die dann mit den in den Beschichtungsmischungen etwa vorliegenden überschüssigen Hydroxylgruppen vernetzen und so die Wasserempfindlichkeit des UV-gehärteten Beschichtungsfilmes verringern.

Aminoplastharze, die in die erfindungsgemäßen fotopolymerisierbaren Estermischungen eingebracht werden können, sind vorzugsweise alkylierte Triazinaldehydkondensate, die hergestellt werden, indem man ein Aminotriazin, wie Melamin, mit einem Aldehyd, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und dergleichen in Gegenwart eines niederen einwertigen Alkohols, wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Butanol, kondensiert. Solche alkylierten Triazinaldehydkondensate sind im Handel erhältlich. Das von American Cyanamid erhältliche Cymel 300 ist beispielsweise Hexamethoxymethylmelamin, eine durch die Reaktion von Melamin mit Formaldehyd in Gegenwart von Methanol hergestelltes alkyliertes Triazinaldehydkondensat.

Die Aminoplastharze können in die fotopolymerisierbaren Estermischungen in Konzentrationen von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das

609838/0896

ORIGINAL INSPECTED

Gewicht der Estermischung, eingebracht werden.

Auch Fotoinitiatoren können zur Beschleunigung der Härtung der Mischungen bei Belichtung mit ultraviolettem Licht in die Estermischungen eingebracht werden. Typische Beispiele geeigneter Fotoinitiatoren sind Chlorthioxanthon, Benzophenon, Michler's Keton (4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenon) und Gemische davon. Die Fotoinitiatoren werden in die fotopolymerisierbaren Mischungen in Konzentrationen von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gewicht der fotopolymerisierbaren Mischung, eingebracht.

Es können auch organische Aminoverbindungen in Kombination mit den Fotoinitiatoren in die Estermischungen eingebracht werden.

Die organischen Aminoverbindungen dienen als Aktivatoren der Fotoinitiatoren für die Fotopolymerisationsreaktion, durch die die äthylenisch ungesättigten Mischungen bei Belichtung mit UV-Licht härten, und verstärken / ^{die} Fotoinitiation dieser Verbindungen durch die Fotoinitiatoren. Organische Amine, die in Verbindung mit Fotoinitiatoren verwendet werden können, sind organische Aminoverbindungen mit mindestens einer an den Aminstickstoff gebundenen, α -ständigen-CH-Gruppe. Dazu gehören primäre, sekundäre und tertiäre, aliphatische, heterocyclische und aromatische Amine, wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Dimethyläthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sowie vorzugsweise Hydroxyalkylamine, wie Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Propanolamin, Butanolamin, Octanolamin, 2-Aminocyclohexanol, N-Methyläthanolamin und N-Methyldiäthanolamin.

Die organischen Amin-Verbindungen werden in die fotoinitiierten Mischungen der vorliegenden Erfindung in einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% eingebracht, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%.

ORIGINAL INSPECTED

609838/0896

Die Mischungen der vorliegenden Erfindung sind besonders brauchbar als fotopolymerisierbare Beschichtungen. Im allgemeinen werden Beschichtungsmischungen, die unter Verwendung der fotopolymerisierbaren Mischungen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, auf die gleiche Weise wie übliche Beschichtungen hergestellt. Beschichtungen enthalten im allgemeinen etwa 40 bis etwa 90 Gew.-% der fotopolymerisierbaren Mischungen und etwa 10 bis 60 Gew.-% eines Farbstoffs oder Pigmentes, wie Titandioxid, oder eines Farbstoffs wie Phthalocyaninblau, oder Ruß.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmischungen können nach jedem herkömmlichen, in der Beschichtungsindustrie eingesetzten Verfahren zufriedenstellend aufgebracht werden. Zur Beschichtung von Metallrollen jedoch, wie sie bei der Herstellung von Metallbehältern verwendet werden, ist die Walzenbeschichtung ein bevorzugtes Verfahren, da das gewünschte Beschichtungsgewicht leicht und praktisch in einer einzigen Beschichtung aufgebracht werden kann. Für allgemeine Beschichtungszwecke sind jedoch Spritz-, Tauch- und Fließbeschichtungen ebenfalls geeignete Auftragsverfahren.

Die Behälter, auf welche Mischungen der vorliegenden Erfindung aufgebracht werden, sind üblicherweise aus einem Metall, wie Aluminium, Weißblech (kaltgewalzter Stahl, auf den eine dünne Zinnschicht aufgebracht wurde) und zinnfreiem Stahl, gefertigt.

Die Filmdicke der Beschichtung kann in einem breiten Bereich variieren, vorzugsweise verwendet man jedoch eine Dicke von etwa 0,1 bis etwa 0,5 mm.

Zur Härtung der Beschichtungen unter Verwendung der erfindungs-
gemäßen fotopolymerisierbaren Mischungen wird durch nur Sekunden
lange Belichtung mit UV-Licht, das von einer künstlichen Licht-
quelle mit einer Wellenlänge im Bereich zwischen 4000 Å und
1800 Å emittiert wird, bewirkt.

Bei der Beschichtung von Metallrollen bei der Herstellung von
Getränkebehältern, wo außerordentlich rasche Trocknung der
Beschichtung (d. h. innerhalb von 0,1 bis 1,0 Sekunden) er-
forderlich ist, werden Quecksilberdampfentladungslampen,
speziell vom Mitteldrucktyp, als UV-Strahlungsquelle verwendet.
Die Leistung handelsüblicher Mitteldruck-Quecksilberdampflampen
schwankt zwischen 100 und 200 W pro linearem Zoll Lampenober-
fläche.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Auf einem Dreiwalzenmischer wurden unter Verwendung von 84,8 g
Rutil-Titandioxyd und den folgenden Beschichtungsmischungs-
bestandteilen eine weiße Beschichtung hergestellt:

	<u>(g)</u>
Hexandioldiacrylat	31,1
Trimethylolpropantriacrylat	21,5
Epoxydiacrylat +	8,5
Hydroxyäthylacrylat	7,6
Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat- acrylsäure) ++	21,2
Hexamethoxymethylmelamin	3,7
Chlorthioxanthon	1,4
Methyldiäthanolamin	3,6

+ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch, enthaltend ein Mol
Bisphenol-A-diglycidyläther, 1,6 Mol Acrylsäure und 0,4 Mol
Isostearinsäure.

++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch, enthaltend 48,33 Gew.-% Äthylhexylacrylat, 48,33 Gew.-% Butylacrylat und 3,33 Gew.-% Acrylsäure

Die Beschichtung hatte eine Viskosität von 152 cP bei 22 °C. Die so hergestellte weiße Beschichtung wurde auf Nr. 25 Weißblech und zinnfreies Stahlblech des Typs, wie bei der Herstellung von Metallkonservendosen verwendet wird, durch Walzenbeschichtung aufgebracht.

Nach dem Aufbringen der Beschichtung wurden die beschichteten Bleche auf ein kontinuierlich laufendes Förderband gelegt, das unter einer Mitteldruckquecksilberdampflampe vorbeilief. Die von der Lampe emittierte Strahlung war ungefähr 80 W pro cm (200 W/inch) Lampenoberfläche. Das Förderband war so eingestellt, daß die beschichteten Bleche unter der Oberfläche der UV-Lampe in einem Abstand von etwa 2,54 cm (1,0 inch) der Lampenoberfläche vorbeiliefen. Die Geschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die beschichteten Bleche zur Härtung des Beschichtungsfilms der UV-Strahlung etwa 0,3 bis 0,7 Sekunden ausgesetzt waren.

Zu Vergleichszwecken wurde der Beschichtungsvorgang aus Beispiel 1 wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Beschichtungsmischung Poly-(äthylhexylacrylat-butylacrylat-acrylsäure) nicht enthielt. Die Vergleichsmischung hatte die folgende Zusammensetzung:

Vergleichs-Beschichtungsmischung (C ₁)	(g)
Hexandioldiacrylat	20,0
Trimethylolpropantriacrylat	17,0
Epoxydiacrylat +	21,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Hexamethoxymethylmelamin	2,7
Chlorthioxanthon	1,5
Methyldiäthanolamin	2,7

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1.

Mit der UV-gehärteten Beschichtung wurden die folgenden Versuche angestellt:

Haftfähigkeit

Die Haftfähigkeit der gehärteten Beschichtung wurde bestimmt, indem man die beschichtete Blechoberfläche mit einem scharfen Metallstift in Form eines großen X anritzte und dann ein Stück Cellophan-Klebstreifen gegen diesen X-förmigen Einschnitt preßte und abzog, um so zu bestimmen, ob der Beschichtungsfilm vom Metallschichtträger abgehoben werden konnte. Die Haftfähigkeit wurde als schlecht eingestuft, wenn praktisch der gesamte eingeschnittene Film entfernt werden konnte, als annehmbar, wenn ein kleiner Teil des Films, als gut, wenn ein sehr kleiner Teil des Films, und als ausgezeichnet, wenn kein Film entfernt werden konnte. Um für kommerzielle Zwecke in Frage zu kommen, muß die Beschichtung eine zumindest als gut eingestufte Haftfähigkeit aufweisen.

Pasteurisation

Die Beständigkeit des gehärteten Beschichtungsfilmes gegen Pasteurisier-Bedingungen wurde bestimmt, indem man das getrocknete Blech 30 Minuten in ein auf 66 °C erhitztes, gerührtes Wasserbad brachte und dann die Haftfähigkeit wie oben bestimmte.

Biegebeständigkeit

Die Fähigkeit des auf Stahlblech aufgetragenen Beschichtungsfilmes, Arbeitsgänge bei der Dosenherstellung ohne wesentlichen Verlust von Haftfähigkeit oder ohne größere Filmschäden auszuhalten, wurde bestimmt, indem man das beschichtete Blech zweimal nacheinander in der Mitte faltete, so daß das Blech nur noch etwa ein Viertel seiner ursprünglichen Größe hatte, und dann die Beschichtung auf Risse oder Abblättern an den

ORIGINAL INSPECTED

609838/0896

Biegestellen untersucht wurde. Die Biegebeständigkeit wurde mit abnehmendem Grad an beobachteten Rissen oder Abblättern der Beschichtung als schlecht, annehmbar, gut und ausgezeichnet eingestuft.

Die Ergebnisse der Versuche für Haftfähigkeit, Pasteurisation und Biegebeständigkeit sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt. Die Vergleichsbeschichtung dieser Tabelle ist als "C₁" aufgeführt.

Tabelle I

	Haftfähig- keit	Pasteuri- sation	Biegebestän- digkeit
Mischung aus Bsp. 1	gut	ausgezeich- net	ausgezeich- net
C ₁ -Beschichtung	schlecht	schlecht	gut

Beispiel 2

Das Vorgehen in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das fotopolymerisierbare Material die folgende Zusammensetzung aufwies:

	(g)
Hexandioldiacrylat	18,4
Trimethylolpropantriacrylat	15,7
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Poly-(äthylhexylacrylat-methylmeth- acrylat-acrylsäure) ++	25,0
Hexamethoxymethylmelamin	2,5
Chlorthioxanthon	1,4
Methyldiäthanolamin	2,5

- + gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1
- ++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch aus 48,33 Gew.-% Äthylhexylacrylat, 48,33 Gew.-% Methylmethacrylat und 3,33 Gew.-% Acrylsäure.

Diese fotopolymerisierbare Mischung wurde zur Herstellung einer weißen Beschichtung unter Verwendung einer Walzenmühle mit 93,0 g Rutil-Titandioxyd gemischt. Die weiße Beschichtung hatte eine Viskosität von 1900 cP bei 25 °C.

Zu Vergleichszwecken wurde der Beschichtungsvorgang von Beispiel 2 wiederholt, mit der Ausnahme, daß in der Beschichtungsmischung Poly-(äthylhexylacrylat-methylmethacrylat-acrylsäure) nicht enthalten war. Die Vergleichsbeschichtung hatte die folgende Zusammensetzung:

Vergleichsmischungs-Zusammensetzung (C ₂)	(g)
Hexandioldiacrylat	18,0
Trimethylolpropantriacrylat	16,0
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Hexamethoxymethylmelamin	2,5
Chlorthioxanthon	1,4
Methyldiäthanolamin	2,5

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1.

Die Ergebnisse der Versuche für Haftfähigkeit, Pasteurisation und Biegebeständigkeit sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt. Die Vergleichsmischung wird dort als C₂ bezeichnet.

ORIGINAL INSPECTED

609838/11896

Tabelle II

	Haft- fähigkeit	Pasteuri- sation	Biegebestän- digkeit
Mischung aus Bsp. 2	ausgezeich- net	ausgezeich- net	ausgezeich- net
C ₂ -Beschichtung	schlecht	schlecht	annehmbar

Beispiel 3

Das Vorgehen von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch hatte die polymerisierbare Beschichtung die folgende Zusammensetzung:

	(g)
Hexandiolldiacrylat	14,0
Trimethylolpropantriacrylat	25,0
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Poly-(äthylmethacrylat-butylmeth- acrylat-methacrylsäure) ++	26,0
Chlorthioxanthon	1,77
Triäthanolamin	3,23

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1

++ hergestellt aus einem Reaktionsgemisch von 48,33 Gew.-% Äthylmethacrylat, 48,33 Gew.-% Butylmethacrylat und 3,33 Gew.-% Methacrylsäure.

Die fotopolymerisierbare Verbindung wurde unter Verwendung einer Walzenmühle zur Herstellung einer weißen Beschichtung mit 100 g Rutil-Titandioxyd gemischt. Die weiße Beschichtung hatte eine Viskosität von 4000 cP bei 25 °C.

Zu Vergleichszwecken wurde der Beschichtungsvorgang von Beispiel 1 wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß in der

Beschichtungsmischung Poly-(äthylmethacrylat-butylmethacrylat-methacrylsäure) nicht vorlag. Die Vergleichsbeschichtung hatte die folgende Zusammensetzung:

Vergleichsmischungs-Zusammensetzung (C ₃)	(g)
Hexandiolldiacrylat	14,0
Trimethylolpropantriacrylat	25,0
Epoxydiacrylat +	20,0
Hydroxyäthylacrylat	10,0
Chlorthioxanthon	1,77
Triäthanolamin	3,23

+ gleiches Epoxydiacrylat wie in Beispiel 1

Die Ergebnisse der Versuche für Haftfähigkeit, Pasteurisation und Biegebeständigkeit sind in der folgenden Tabelle III angeführt. In dieser Tabelle wird die Vergleichsmischung als "C₃" bezeichnet.

Tabelle III

	Haftfähig- keit	Pasteuri- sation	Biege- beständigkeit
Mischung aus Bsp. 3	ausgezeich- net	ausgezeich- net	ausgezeich- net
C ₃ -Beschichtung	schlecht	schlecht	annehmbar

Aus den Tabellen I bis III ist sofort erkennbar, daß Mischungen, bestehend aus einem Gemisch von fotopolymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Estern mit einem carboxylhaltigen Polymeren, in ihrer Haftfähigkeit, Pasteurisationsverhalten und Biegebeständigkeit den Mischungen, die das carboxylhaltige Polymere nicht

ORIGINAL INSPECTED

609838/0896

enthalten, überlegen sind.

Das Einbringen von Pigmenten in die fotopolymerisierbaren Mischungen der vorliegenden Erfindung ist von ausgezeichneter Pigment-Benetzung begleitet, wie aus den hohen Pigmentgehalten, der geringen Viskosität, den nicht-thixotropen Eigenschaften und dem ausgezeichneten Fließ- und Verlaufverhalten hervorgeht, daß bei diesen Beschichtungsmischungen beobachtet wird.

Im Gegensatz dazu zeigen die fotopolymerisierbaren Mischungen, wenn kein carboxylhaltiges Polymeres eingebracht ist, schlechte Benetzung der Pigmente, was durch niedrige Pigmentgehalte, Thixotropie, schlechte Fließ- und Verlaufeigenschaften bewiesen wird.

Die Erfindung liefert demnach als bevorzugte Ausführungsformen auch Metallerzeugnisse, die sich dadurch auszeichnen, daß mindestens eine Oberfläche mit einer gehärteten Beschichtungsmischung aus einer Beschichtungsmasse der hier beschriebenen und beanspruchten Art beschichtet ist, wobei die Beschichtung durch Belichtung mit einer UV-Bestrahlungsquelle gehärtet ist, insbesondere einen Behälter aus dem so beschichteten Metall sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Metallschichtträgern durch Aufbringen eines dünnen Film der hier gezeigten und beanspruchten Beschichtungsmischung auf die Oberfläche des Trägers und Einwirkung von UV zur Härtung und Vernetzung des Überzuges.

- Patentansprüche -

609838/0896

ORIGINAL INSPECTED

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

1. Fotopolymerisierbare Mischung, insbesondere für Beschichtungsmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer äthylenisch ungesättigten Estermischung und einer die Haftung fördernden Menge eines carboxylhaltigen Polymeren bestehen.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere einen Carboxylgehalt von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% hat.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere ein Copolymeres aus einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einem Alkylester von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist.
4. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die äthylenisch ungesättigte Carbonsäure Acryl- oder Methacrylsäure ist.
5. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere ein Copolymeres aus Äthylhexylacrylat-Butylacrylat-Acrylsäure ist.
6. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Copolymere ein Copolymeres von Äthylhexylacrylat-Äthylmethacrylat-Acrylsäure ist.
7. Mischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere ein Copolymeres von Äthylmethacrylat-Butylmethacrylat-Methacrylsäure ist.

8. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äthylenisch ungesättigte Esterverbindung das Reaktionsprodukt eines einwertigen oder eines mehrwertigen Alkohols mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen mit einer α,β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Acrylsäure ist.
10. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Methacrylsäure ist.
11. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol 1,6-Hexandiol ist.
12. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Hydroxyäthylalkohol ist.
13. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Trimethylolpropan ist.
14. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der äthylenisch ungesättigte Ester das Reaktionsprodukt eines Polyepoxyds mit mindestens zwei reaktiven Gruppen im Polyepoxydmolekül mit einer α,β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
15. Mischung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyepoxyd der Diglycidyläther von Bisphenol-A ist.
16. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige Polymere der äthylenisch ungesättigten

Estermischung in einer Konzentration von etwa 5 bis etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, zugemischt ist.

17. Verwendung der Mischung nach Anspruch 1 bis 16 in Form eines auf mindestens eine Fläche eines Metallgegenstandes aufgetragenen Überzuges, der durch Einwirkung einer UV-Quelle gehärtet ist.
18. Verwendung nach Anspruch 17 für einen aus dem beschichteten Metallgegenstand gebildeten Behälter.
19. Verwendung nach Anspruch 17 durch Aufbringen eines dünnen Film der Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 auf eine Unterlage und anschließende Einwirkung von UV-Strahlung zur Härtung und Vernetzung der Beschichtung.

ORIGINAL INSPECTED

609838/0896